

FAT-NO: JP401180959A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01180959 A
TITLE: METALLIC MEMBER HAVING THERMAL FATIGUE RESISTANCE
AND ITS PRODUCTION
PUBN-DATE: July 18, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAMURA, SHIGEYOSHI	
FUKUI, HIROSHI	
KASHIMURA, TETSUO	
MORI, SHIGENOBU	
KUROSAWA, SOICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTDN/A	

APPL-NO: JP63002587

APPL-DATE: January 11, 1988

INT-CL (IPC): C23C010/48 , C23C010/38

US-CL-CURRENT: 148/527, 148/530, 148/531

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a layer of fine recrystallized grains on the outermost surface and to improve thermal fatigue resistance at the surface of a coating layer by applying plastic deformation to a diffusion coating layer formed on the surface of a metallic member and then heating the above up to a temp. of the recrystallization temp. or above.

CONSTITUTION: A diffusion coating layer of Al, Cr, etc., is formed on the surface of a metallic member, and then, plastic deformation is applied to the surface of the coating layer by means of shot peening treatment, etc. Subsequently, the above surface is heated to a temp. of the recrystallization temp. or above, by which a layer of fine recrystallized grains is formed on the outermost surface of the diffusion coating layer. By this method, the metallic member having thermal fatigue resistance can be manufactured without deteriorating corrosion resistance. Further, even if cracking occurs, its speed of propagation is retarded because of small grain size, and, as a result, the effect of increasing resistance to the peeling off of the coating layer can also be obtained.

, COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

DERWENT- 1989-246528

ACC-NO:

DERWENT- 198934

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal fatigue resistant metal member - mfd. by
plastically deforming surface of member having metal
diffusion layer and heating above recrystallisation temp.

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0002587 (January 11, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 01180959	A July 18, 1989	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01180959A	N/A	1988JP-0002587	January 11, 1988

INT-CL (IPC): C23C010/48

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01180959A

BASIC-ABSTRACT:

The metal member, pref. Ni-base, Co-base, and Fe-base alloy, has a metal diffusion coating layer on the surface, on the outermost surface layer of the diffusion coating layer, fine recrystallised grain layer is formed. The diffusion coating layer is pref. Al, Cr or their alloy.

The metal member is made by plastic alloy deforming the surface of the metal member having a metal diffusion layer; followed by heating it at at least the recrystallisation temp. to form a fine recrystallised grain layer on the outermost surface of the diffusion coating layer.

USE/ADVANTAGE - For blades, nozzles of gas turbines, e.g., coated stator/rotor blades, having thermal fatigue resistance. Corrosion resistance is not affected.

CHOSEN- Dwg.0/4

DRAWING:

TITLE- THERMAL FATIGUE RESISTANCE METAL MEMBER MANUFACTURE

TERMS: PLASTICALLY DEFORM SURFACE MEMBER METAL DIFFUSION LAYER

HEAT ABOVE RECRYSTALLISATION TEMPERATURE

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-D;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-110221

⑫ 公開特許公報(A)

平1-180959

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月18日

C 23 C 10/48
10/387371-4K
7371-4K

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐熱疲労性金属部材及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-2587

⑰ 出 願 昭63(1988)1月11日

⑱ 発 明 者 中 村 重 義 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑱ 発 明 者 福 井 寛 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑱ 発 明 者 樫 村 哲 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑱ 発 明 者 森 菅 延 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱疲労性金属部材及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 表面に金属の拡散コーティング層を有する金属部材において、該拡散コーティング層の最外表面層に微細再結晶粒層が形成されていることを特徴とする耐熱疲労性金属部材。
2. 該金属部材が、Ni基合金、Co基合金又はFe基合金である特許請求の範囲第1項記載の耐熱疲労性金属部材。
3. 該拡散コーティング層が、Al又はCrの拡散コーティング層である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の耐熱疲労性金属部材。
4. 該拡散コーティング層が、Al又はCrに第二の元素を含ませた複合拡散コーティング層である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の耐熱疲労性金属部材。
5. 金属の拡散コーティング層を有する金属部材の表面に塑性変形を与え、再結晶温度以上の温

度に加熱することにより、該拡散コーティング層の最外表面に微細再結晶粒層を形成させることを特徴とする耐熱疲労性金属部材の製造方法。

6. 該金属部材が、Ni基合金、Co基合金又はFe基合金である特許請求の範囲第5項記載の耐熱疲労性金属部材の製造方法。
7. 該拡散コーティング層が、Al又はCrの拡散コーティング層である特許請求の範囲第5項又は第6項記載の耐熱疲労性金属部材の製造方法。
8. 該拡散コーティング層が、Al又はCrに第二の元素を含ませた複合拡散コーティング層である特許請求の範囲第5項又は第6項記載の耐熱疲労性金属部材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱疲労性に優れたコーティング層を有する金属部材とその製造方法に係り、特にガスタービンに使用されるブレード及びノズル、例えばコーティングを施工した動静翼用に有用な金属部材、及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ガスタービン用動静翼は一般に精密鑄造によつて製造されたニッケル基あるいはコバルト基合金が用いられる。特に動翼は高温強度に優れているニッケル基合金が使用される。このニッケル基合金は高温強度に優れている反面高温耐食性に問題があり、耐食性を改善するために、コーティングを施工する必要がある。コーティング施工の種類は拡散法、蒸着法、溶射法及びそれらの複合した処理方法がある。これらの方法で表面処理されたコーティングは高い熱応力と高温腐食に対して、長時間にわたつて安定した状態を維持する必要がある。最も一般的に用いられている方法はAlの拡散コーティングである。この処理により形成されるコーティング層の結晶粒度は大きく、ガスタービンの動翼に使用した場合、プラントの起動、停止に伴う熱応力に起因するクラックがコーティング表面に発生する。クラックの大きさが大きくなると開孔部を通して、腐食性ガスが侵入し、基材を腐食させる。

(3)

そして、本発明の第2の発明は耐熱疲労性金属部材の製造方法に関する発明であつて、金属の拡散コーティング層を有する金属部材の表面に塑性変形を与え、再結晶温度以上の温度に加熱することにより、該拡散コーティング層の最外表面に微細再結晶粒層を形成させることを特徴とする。

本発明者らは、コーティング層の耐熱疲労性を向上させる方法として、コーティング層の表面近傍の結晶粒度を、細粒にすることにより達成可能であることを新たに発見した。細粒にする手法としては、コーティング層表面にショットピーニングを施工して、塑性変形を与え、その後、加熱処理により、再結晶させる。再結晶化により粒度は細粒になる。細粒は降伏強度が高いことは公知であり、コーティング層の耐熱疲労性が向上する。

ガスタービン用動静翼は一般に精密鑄造により製造され、燃焼ガス中に含まれる腐食性物質 Na_2SO_4 、 NaCl により、腐食を受けるので、表面保護のために、コーティング処理が施工される。コーティング処理として、一般的に使用されている

(5)

〔発明が解決しようとする課題〕

従来のコーティング施工により得られるコーティング層については耐熱疲労性について配慮されておらず、大きな熱応力を受ける場合、クラックの発生の問題点があつた。コーティング層の結晶粒度は大きく、クラックは一般に粒界に沿つて進展する。クラックの長さが基材に達した時、腐食性ガスが基材と反応して基材の腐食が発生、進行する。その結果、耐食性を付与したコーティングの機能が減少する。

本発明の目的は、公知のコーティング施工して得られたコーティング層の表面の耐熱疲労性を向上させる処理方法及び金属部材を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は耐熱疲労性金属部材に関する発明であつて、表面に金属の拡散コーティング層を有する金属部材において、該拡散コーティング層の最外表面層に微細再結晶粒層が形成されていることを特徴とする。

(4)

のはAl拡散コーティングである。このコーティング層は基材がNi基合金の時は、 NiAl 、またCo基合金の時は CoAl の金属間化合物をそれぞれ形成する。これらの化合物が腐食性ガスより基材を保護し、基材の耐食性を向上させる。

ガスタービン用動静翼はプラントの起動停止の繰返しにより、大きな熱応力を受ける。この熱応力のため、高温、長時間の使用中に、コーティング層表面にクラックが発生、進展する。このクラックのため、コーティング層の欠落、あるいは、粒界に発生したクラック部を通して、腐食性ガスによる基材の損傷が生ずる。

このクラック発生の防止は、コーティング層の結晶粒度を細粒化すれば可能である。

コーティング層の結晶粒度を制御する方法として、コーティング層表面に例えばピーニング施工し、塑性変形を与える。塑性変形を受けた場所は、歪エネルギーが高く、その後の加熱処理により、新たな結晶粒の核として、作用する。再結晶化によりコーティング層の結晶粒度が細粒になる。

(6)

この細粒化によつてコーティング層の降伏強度の向上が図られ、耐食性の機能を損うことなく、耐熱疲労性に優れたコーティング層が得られる。

結晶粒度と材料の降伏強度との関係は公知のピッチの関係式により自明である。ピッチの関係式を下記式(1)に示す。

$$\sigma_y = \sigma_0 + A d^{-1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、 σ_y : 降伏強度

σ_0 、 A : 定数

d : 結晶粒径

この式より、結晶粒径が小さくなる程、材料の降伏強度が大きくなる。

本発明部材の具体的用途としては、特にガスタービンに使用されるブレード及びノズル、例えばコーティングを施工した動静翼がある。

第3図にガスタービンノズルの断面構成図を、第4図に第3図のA-A断面図を示す。各図面において、符号1はリテーナリング、2は冷却空気流、3は高温燃焼ガス流、4はノズルセグメント、

(7)

Al 剤の反応は公知のように、バック剤原料から Al 塩化物が発生し、処理翼の表面で Al 塩化物から Al が分離される。この Al が表面から内部へと拡散する。この Al 拡散コーティング処理を行つた翼表面を X 線回折で同定した結果、 Ni_3Al_2 の金属間化合物を主体とする Ni-Al 合金が形成されていることが確認された。

次に 1121℃ の温度で真空中で 2 時間加熱し室温まで下げた。その後、温度 843℃ で真空中 24 時間加熱処理し、室温まで冷却した。拡散コーティング層は X 線回折の結果 $NiAl$ と同定された。

Al の拡散コーティング処理した面にショットピーニングを 5 分間行い、拡散コーティング層の表面に塑性変形を与えた。このように処理された金属部材を次に 900℃ で 1 時間加熱処理した。

第 1-1 図はショットピーニング処理により塑性変形を与えたコーティング層の断面における金属組織の光学顕微鏡写真であり、第 1-2 図は塑性変形を与えない金属組織の光学顕微鏡写真であ

(9)

5 はコーティング層を意味する。

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

第 1 表に示す組成の Ni 基合金を用い、精密鋳造した模擬翼を以下に記述する方法で処理した。

第 1 表 Ni 基合金の組成 (重量%)

成分	C	Cr	Mo	Fe	Co	Ti	Al	W
分析	0.12	15.74	1.76	0.21	8.29	3.25	3.26	2.60

成分	B	Zr	Si	Mn	Nb+Ta
分析	0.015	0.069	<0.01	0.01	2.56

この模擬翼に次に示す条件で Al 拡散コーティング処理を行つた。バック剤として、純 Al 2.5%、工業用 Al_2O_3 72.5%、 NH_4Cl 2.5% の混合粉末を用い、この粉末中に翼を浸漬し、温度 750℃、加熱時間 4 時間、雰囲気 Ar 中で、処理した。この

(8)

る。写真を比較して第 1-1 図の方が細粒になっていることがわかる。

実施例 2

実施例 1 に記述した同じ方法で模擬翼を精密鋳造した供試材を用いて、化学蒸着法による Al のコーティング処理を行つた。真空度は 10 Torr、処理温度は 950℃、30 分化学蒸着した。キャリアガスは $AlCl_3$ を用いた。 $AlCl_3$ は基材上で分解し、Al が拡散により基材内へ浸透する。この Al 拡散コーティング層は X 線回折により、 $NiAl$ の金属間化合物であることが同定された。

その後 1121℃、2 時間の溶体化処理、843℃ の 24 時間の時効処理を行つた。ショットピーニング処理は、実施例 1 に記述した内容と同じである。

クラック発生までの熱サイクル数で表わした熱疲労試験結果を第 2 図にグラフとして示す。熱疲労試験の方法は、900℃ に保持した高温槽中に大きさ 20 mm × 30 mm × 5 mm の供試材を 30 分間保持し、次に 300℃ に保持した低温槽中に移動

10

し、5分間保持、次に再び900℃の高温槽中へ移動する熱サイクルを与えるものである。

長さ1mmとなるクラックがコーティング層表面に発生するまでの熱サイクル数を耐熱疲労性の評価法とした。

第2図に示すように、本実施例によれば、コーティング層に塑性変形を与え、その後再結晶化すれば耐熱疲労性に優れた、コーティング面を有する金属材料が得られる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、コーティング層の結晶粒度の細粒化ができるので、耐食性を損うことなく、耐熱疲労性コーティング層を有する金属材料の製造に効果がある。また、クラックが発生しても、粒度が小さいので、その進展速度も遅くなり、コーティング層のはく離に対しても抵抗性が増大する効果もある。

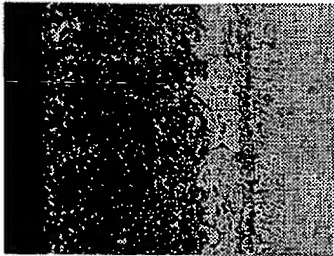
4. 図面の簡単な説明

第1-1図はショットピーニング処理により塑性変形を与えたコーティング層の断面における金

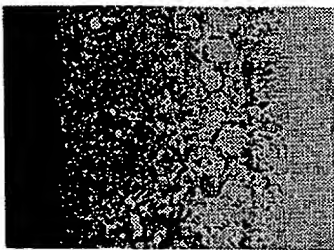
属組織の光学顕微鏡写真であり、第1-2図は塑性変形を与えない金属組織の光学顕微鏡写真、第2図はクラック発生までの熱サイクル数で表わした熱疲労試験結果を示すグラフ、第3図はガスタービンノズルの断面構成図、第4図はそのA-A断面図である。

1：リテーナリング、2：冷却空気流、3：高温燃焼ガス流、4：ノズルセグメント、5：コーティング層

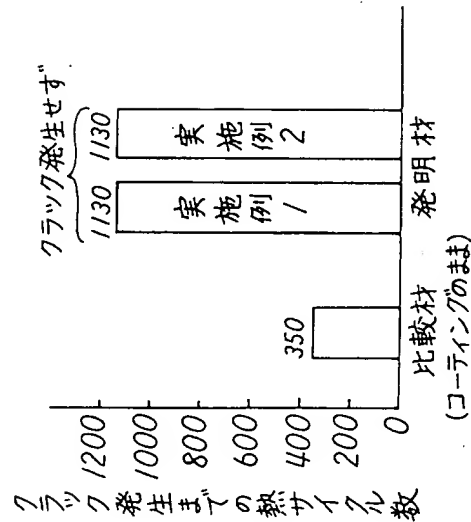
特許出願人 株式会社 日立製作所
代理人 中 本 宏
向 井 上 昭



第1-2図

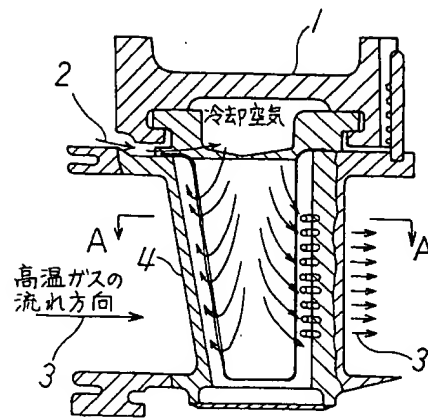


第1-1図

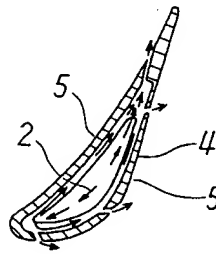


第2図

第 3 図



第 4 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 黒 沢 宗 一 茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立工場内